



⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND

DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑯ **Offenlegungsschrift**
⑯ **DE 197 57 496 A 1**

⑯ Int. CL⁶:
B 01 J 27/128
B 01 J 27/08
B 01 J 23/70
B 01 J 23/38
B 01 J 23/32
B 01 J 23/24
B 01 D 53/86
B 01 D 53/94
C 02 F 1/72
H 01 G 9/20
H 01 L 31/0264

⑯ Anmelder:	Studiengesellschaft Kohle mbH, 45481 Mülheim, DE
⑯ Vertreter:	Patentanwälte von Kreisler, Selting, Werner et col., 50667 Köln
⑯ Erfinder:	Kisch, H., Dr., 91054 Erlangen, DE; Lange, C., 59514 Welver, DE; Maier, W. F., Dr., 45470 Mülheim, DE; Zang, L., Dr., 91058 Erlangen, DE; Lettmann, Christian, 45470 Mülheim, DE
⑯ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht zu ziehende Druckschriften:	<p>DE 42 37 390 C1 DE 43 27 122 A1 DE 43 27 101 A1 DE 93 12 084 U1 EP 06 34 363 A1 EP 05 14 177 A1 WO 94 20 423 A1 WO 94 20 202 A1 WO 93 19 479 A1</p>

CHOI,Wonyong, u.a.: Einflüsse von Dotierungs-Metall-Ionen auf die photokatalytische Reaktivität von TiO₂-Quantenteilchen. In: Angew. Chem. 1994, 106, Nr.10, S.1148,1149;
HOFFMANN, Michael R., et.al.: Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. In: Chem. Rev. 1995, 95, S.69-96;
SURI,Rominder P.S., et.al.: Heterogeneous photocatalytic oxidation of hazardous organic contaminants in water. In: Water Environment Research, Vol.65, No.5, July/Aug., S.665-673;
BAHADUR,Lal, RAO,Tata N.: Photoelectrochemical studies of cobalt-doped ZnO sprayed thin film semiconductor electrodes in acetonitrile medium. In: Solar Energy Materials and Solar Cells 27, 1992, S.347-360;
Chemical Abstracts:
Vol.101,1984,Ref.238005j;Vol.121,1994,Ref.139900-d;
Vol.104,1986,Ref.152312g;Vol.124,1996,Ref.274196-f;
Vol.118,1993,Ref. 90578b;

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑯ Hochporöse Photokatalysatoren zur Verwertung von sichtbarem Licht
⑯ Die Erfindung betrifft dotierte Oxide mit besonderer photokatalytischer Aktivität, hergestellt nach einem speziellen Sol-Gel-Verfahren, und deren Verwendung. Diese neuen Materialien erlauben die Verwertung von sichtbarem Licht in photokatalytischen Anwendungen. Dazu gehören die Luft- und Wasserreinigung und die Erzeugung von Photostrom (Photovoltaische Zelle) mit Licht im Wellenlängenbereich des sichtbaren Lichts.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Photokatalysatoren, im wesentlichen bestehend aus mit Metallionen dotierten Metalloxiden mit besonderer photokatalytischer Aktivität, deren Herstellung in einem einstufigen Sol-Gel-Verfahren und deren Verwendung von Licht im Wellenlängenbereich des sichtbaren Lichts.

Der Einsatz von Photokatalysatoren zur umweltfreundlichen Reinigung von Abwasser gewinnt zunehmend an Bedeutung. Bisherige Photokatalysatoren basieren auf der Entwicklung von Titanoxid-Materialien (M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, Chem. Rev. 1995, 95, 69). Diese halbleitenden Materialien erzeugen durch Bestrahlung mit UV-Licht hochaktive Oxidantien auf ihrer Oberfläche und sind dadurch in der Lage, organische Luft- und Wasserinhaltstoffe ohne zusätzliche äußere Energiequelle oxidativ abzubauen (A.L. Linsebigler, G.Lu, J.T. Yates Jr., Chem. Rev. 1995, 95, 735). Verschiedene Studien berichten über eine erhöhte Photoeffizienz mit abnehmender Teilchengröße (1 nm bis 20 nm), andere Studien berichten, daß die massive Phase aktiver ist als Nanoteilchen (A.J. Hoffmann, E.R. Caraway, M.R. Hoffmann, Environ. Sci. Technol. 1994, 28, 776). Eine Erhöhung der Photokatalyseaktivität von TiO_2 wurde durch die Dotierung von TiO_2 -Partikeln mit verschiedenen Metallionen beobachtet (W. Choi, A. Termin, M.R. Hoffmann, Angew. Chem. 1994, 106, 1148), aber diese Materialien zeigen keine Aktivität mit sichtbarem Licht.

Die meisten bisher bekannten photokatalytischen Verfahren zur Trinkwasseraufbereitung benötigen ultraviolettes Licht, da TiO_2 nur in diesem Spektralgebiet absorbiert (a) Schiavello, M., Ed. Photocatalysis and Environment; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, 1988. (b) Ollis, D.E.; Al-Ekabi, H., Eds. Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air; Elsevier: Amsterdam, 1993. (c) Fox, M.A.; Dulay, M.T. Chem. Rev. 1993, 93, 341. (d) Legrini, O.; Oliveros, E.; Braun, A.M. Chem. Rev. 1993, 93, 671. (e) Lewis, L.N. Chem. Rev. 1993, 93, 2693. (f) Mathews, R.W. Pure Appl. Chem. 1992, 64, 1285. EP 0633 064 A1). Die Anwendung von solchen Photokatalysatoren benötigt nur schwaches UV-Licht und erlaubt die Reinigung von Wasser, Luft (Environmental Photocatalysis for Purification of Air and Water, Part I, [In: Res. Chem. Intermed., 1997; 23 (3). Vinodgopal, K., Editor. VSP: Utrecht, Neth. 1997]). Die Reinigung von Luft mit schwachem UV-Licht läßt sich auch durch das Aufbringen von TiO_2 -Partikeln auf Papier bewerkstelligen (H. Matsubará, M. Takada, S. Koyama, K. Hashimoto, A. Fujishima, Chem. Lett. 1995, 767).

Größter Nachteil der bisherigen Anwendungen von Photokatalysatoren ist deren Bindung an energiereiches UV-Licht, das sowohl bei zunehmender Bewölkung als auch in Innenräumen nicht in ausreichendem Maße vorhanden ist. Die Entwicklung von photokatalytisch aktiven Materialien mit der Möglichkeit der Verwendung von sichtbarem Licht ist daher von großem technischem Interesse. Dabei nimmt die Photosensibilisierung von Titanoxid durch nachträgliches Dotieren mit Übergangsmetalloxiden oder durch adsorptive oder kovalente Verknüpfung mit Farbstoffen eine herausragende Stellung ein. Ein Beispiel für die ertere Vorgehensweise sind gemischte Titan-Eisenoxid-Kolloide, die den Abbau von Dichloracetat mit sichtbarem Licht ermöglichen. Allerdings wird dieser Katalysator während der Reaktion zersetzt, ein Vorgang, der nur durch Zugabe von Wasserstoffperoxid teilweise unterdrückt werden kann (Bahnemann, D. W.; Beckelmann, D.; Gostjei, R.; Hilgendorff, M. In Aquatic and Surface Photochemistry; Helz, G. R.; Zepp, R. G.; Crosby, D. G., Eds.; Lewis Publishers: Boca Raton, 1994, pp349-367.). Über die Zersetzung von NO_x mit sichtbarem Licht wird auch für mit V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni oder Cu mittels Ionenimplantation dotiertem TiO_2 , SrTiO_3 , WO_3 und SiC berichtet (JP 09192496 A2); allerdings ist es nicht erwiesen, ob diese Reaktionen nach einem Halbleitermechanismus verlaufen und ob diese Materialien in einer photoelektrochemischen Zelle zur Erzeugung eines Photostroms fähig sind. Auch über Dotierung von nanokristallinem TiO_2 mit zwei- und dreiwertigen Übergangsmetallionen und dessen Einsatz in einer photoelektrochemischen Zelle wurde berichtet (WO 91/16719). Das wichtigste Beispiel für die zweite Vorgehensweise, der Photosensibilisierung durch einen Farbstoff, ist eine mit einem Ruthenium(II)-Bipyridyl-Komplex beladenene nanokristalline TiO_2 -Elektrode (DE 42 07 659 A1). Es ist fraglich, ob bei längeren Belichtungszeiten die organischen Liganden photostabil sind.

Wir haben nun gefunden, daß überraschenderweise hochporöse Sol-Gel-Materialien auf der Basis von Metalloxid, bevorzugt von Titanoxid auch mit sichtbarem Licht photokatalytische Abbaureaktionen und Erzeugung eines Photostroms ermöglichen. Diese photokatalytische Aktivität mit sichtbarem Licht ist an das Vorhandensein von Zweitionen in der porösen Metalloxidmatrix gebunden. Das Material unterscheidet sich von bekannten Materialien vor allem dadurch, daß die Zweitionen nicht nur auf der inneren und äußeren Oberfläche vorhanden sind, sondern einen integralen Anteil des gesamten Materials darstellen. Wichtig ist auch, daß die Dotierung mit den photokatalytischen aktiven Zweitionen integraler Bestandteil der Herstellung ist und nicht nachträglich erfolgt. Untersuchungen der Materialien mit hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie und Röntgenrückstrahlanalyse belegen, daß die photokatalytisch aktiven Ionen gleichmäßig im Material verteilt sind. EXAFS-Untersuchungen (Extended X-ray Adsorption Fine Structure) am Beispiel des aus $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \times 6 \text{ H}_2\text{O}$ und Titanisopropylat hergestellten photokatalytisch aktiven Pt-TiO_2 -Katalysator belegen das Vorliegen von atomar isolierten PtCl_6 -Einheiten im Titanoxid. ESCA-Untersuchungen (Elektronen-Spektroskopie für die chemische Analyse) am gleichen Material bestätigen, daß Pt ausschließlich in Ionenform vorliegt. Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen zeigen, daß das Titanoxid als amorphes Material mit darin eingeschlossenen nanometergroßen kristallinen Domänen vorliegt und Pt homogen verteilt im gesamten Material zu finden ist. Untersuchungen mit Ar-Adsorptionsisothermen zeigen, daß diese Materialien durchweg über große Oberflächen (größer als 10, typischerweise 30 bis 1000 m^2/g) und damit über eine hohe Porosität (Porengröße > 0,5 nm, typischerweise 0,8 bis 10 nm) verfügen. Diese Eigenschaft ist bedeutsam, da durch die große Oberfläche eine besonders effektive Wechselwirkung des Katalysatormaterials mit dem Medium (Luft oder Wasser) sichergestellt ist.

Als Katalysatormaterial mit großer Oberfläche kommen Materialien in Frage, die im wesentlichen zu mehr als 60% ein Metalloxid oder Mischungen von Metalloxiden von Titan, Zink, Eisen, Mangan, Molybdän oder Wolfram und zu weniger als 40% Ionen aus der Gruppe Pt, Rh, Mn, Cr, Ru, Ni, Pd, Fe, Co, Ir, Cu, Mo, Zr, Re, Ag, Au enthalten und die Licht im sichtbaren Wellenlängenbereich absorbieren. Vorzugsweise wird TiO_2 als Metalloxid eingesetzt, dotiert vorzugsweise mit Pt oder Rh.

Die vorgestellten Photokatalysatoren arbeiten also mit sichtbarem Licht, und unterliegen keiner Zersetzung. Die Herstellung erfolgt vorzugsweise naßchemisch nach einem einstufigen Sol-Gel-Verfahren. Das Verfahren hat den Vorteil,

daß es solche Materialien mit großen Oberflächen liefert und daß sich sowohl die Porengröße als auch die Konzentration der aktiven Zentren in weiten Grenzen durch das Verfahren variieren lassen.

Da phenolische Verbindungen in vielen Gewässern als Verunreinigungen vorkommen, wird im folgenden der Abbau von 4-Chlorphenol (Hoffmann, M.R.; Martin, S.T.; Choi, W.; Bahnemann, D.W. Chem. Rev. 1995, 95, 69.) nach dem neuen Verfahren an Hand von einigen typischen Beispielen beschrieben. Die solare Reinigung von Luft wird durch den Abbau von Acetaldehyd und Ethylnerecupitan dokumentiert. In Abb. 1 ist die Abnahme der 4-Chlorphenol-Konzentration beim Belichten mit sichtbarem Licht (455 nm) in Gegenwart eines herkömmlichen (Degussa P25) und eines neuartigen Hybridkatalysators dargestellt.

Diese neuen Photokatalysatoren ermöglichen die wesentlich effektivere Nutzung der Sonnenenergie und des sichtbaren Lichtes in geschlossenen Räumen zur Reinigung von Luft und Wasser und zur Erzeugung von elektrischem Strom. Ein großer Vorteil ist hier die optische Transparenz des als Basismaterial verwendeten Metalloxids, z. B. TiO_2 , die eine wesentlich größere Eindringtiefe des einfallenden Lichtes in das Material und damit eine effektivere Nutzung der vorhandenen aktiven Zentren ermöglicht. Durch die Verwendung von Tapeten, die mit diesem Photokatalysator versezt wurden, ist eine effiziente Reinigung der Raumluft während der gesamten Nutzungszeit denkbar; hier ist besonders die Reinigung der Luft in der Gegenwart von Rauchern, die Entfernung von Allergenen in Räumen mit Kranken oder Allergikern, die Reinigung in stark genutzten Räumen wie Gaststätten, Großraumbüros, Produktionsbetrieben, bei Versammlungen und Vorträgen, in Schulklassenräumen, und vielen anderen sinnvollen Anwendungen möglich. Da sichtbares Licht für Tapeten wesentlich unschädlicher ist als UV-Licht, sollte sich die Verwendung der hier vorgestellten Katalysatoren nicht nur auf die Effektivität der Reinigung durch die Verwendung von sichtbarem Licht, sondern auch auf die Wirkungsdauer und Haltbarkeit solcher Anwendungen auswirken. Luftreinigung im Innen- und Außenbereich durch photokatalytischen Abbau von Schadstoffen kann auch durchgeführt werden, indem man Innenwände von Räumen, Außenwände von Gebäuden inklusive Fensterflächen und Dachflächen, Gehwegplatten und Straßenbeläge mit einer solchen dichten photokatalytisch aktiven Schicht überzieht. Gerade bei derartigen Anwendungen sollte sich die Einfachheit der Herstellung dieser Photokatalysatoren und deren Haftung auf allen mineralischen Flächen vorteilhaft auswirken. Auch beim Einsatz der Materialien zur Reinigung von Wasser erlaubt die Verwertung von sichtbarem Licht wesentlich effektivere Anwendungen: Da Wasser selbst zwar nicht für UV- aber für sichtbares Licht praktisch vollständig durchlässig ist, ist die Bedeckung der Katalysatoren mit Wasser wesentlich weniger kritisch als beim Einsatz von UV-Licht nach der herkömmlichen Technik. Der Einsatz der Materialien als Solarzelle zur Gewinnung von Strom aus sichtbarem Licht eröffnet völlig neue Einsatzmöglichkeiten von Solarzellen, da im Gegensatz zu Silizium die hier vorgestellten Sol-Gel-Materialien als dünner Film zu niedrigen Kosten auf viele Materialien, wie z. B. Dachziegel, Glasscheiben, Gebäudeverkleidungen usw., aufgebracht werden können.

Beispiel 1a-u. Katalysatorherstellung

Herstellung der metallhaltigen TiO_2 -Katalysatoren 1a-3t

In einem mit Parafilm abgedeckten Becherglas (mit Argon gespült) wurden 2,4 ml Titanisopropoxid (8,1 mmol) mit 8 ml trockenem Ethanol vermischt. Nach 30 min wurden unter Rühen 20 μl 8N HCl zugegeben. Nach 2 Minuten wurden 20 μl konz. HCl zugeropft. Nach weiteren 5 min werden 60 μl konz. HCl zugegeben. Abschließend wurden nach einer Wartezeit von 10 min 60 μl konz. HCl zu der Mischung gegeben. Unter Rühen wurden weitere 2 ml Ethanol zugegeben. Die gelbliche, klare Mischung wurde mit der Metallsalzlösung (siehe unten) versetzt und die Mischung für einige Stunden (12h) gerührt. Das lose abgedeckte Solstand nun für weitere 6 Tage ohne Rühren und geliefert während dieser Zeit. Zur nüden Vortrocknung lies man das Gel ohne Abdeckung für weitere 10 Tage im Abzug stehen, wobei es austrocknete und spröde wurde. Das so entstandene Glas wurde nun mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 0,1°C/min auf 65°C erhitzt, bei dieser Temperatur 100 min gehalten und mit der gleichen Aufheizgeschwindigkeit anschließend auf 250°C erhitzt. Bei dieser Temperatur hielt man das Material für 5 h und kühlte danach mit einer Abkühlgeschwindigkeit von 0,5°C/min auf Raumtemperatur ab.

Zur Darstellung verschiedener metallhaltiger Katalysatoren wurden die folgenden Metallsalzmenge in 5 ml Ethanol gelöst (Metallsalzlösungen):

- a) 0,5 wt% Pt/TiO₂: 9,5 mg $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \times 6\text{H}_2\text{O} = 1,7 \times 10^{-5}$ mol
- b) 0,7 wt% Pt/TiO₂: 13,4 mg $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \times 6\text{H}_2\text{O} = 2,38 \times 10^{-5}$ mol
- c) 1,1 wt% Pt/TiO₂: 21 mg $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \times 6\text{H}_2\text{O} = 3,73 \times 10^{-5}$ mol
- d) 2,0 wt% Pt/TiO₂: 38,1 mg $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \times 6\text{H}_2\text{O} = 6,78 \times 10^{-5}$ mol
- e) 3,0 wt% Pt/TiO₂: 57,2 mg $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \times 6\text{H}_2\text{O} = 1,02 \times 10^{-4}$ mol
- f) 4 wt% Pt/TiO₂: 76,4 mg $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \times 6\text{H}_2\text{O} = 1,36 \times 10^{-4}$ mol
- g) 5 wt% Pt/TiO₂: 96 mg $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \times 6\text{H}_2\text{O} = 1,71 \times 10^{-4}$ mol
- h) 1 wt% Cr/TiO₂: 44,34 mg $\text{Cr}(\text{acac})_3 = 1,27 \times 10^{-3}$ mol
- i) 1 wt% Mn/TiO₂: 32,2 mg $\text{Mn}(\text{OAc})_3 = 1,2 \times 10^{-3}$ mol
- j) 1 wt% Fe/TiO₂: 45,2 mg $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O} = 1,18 \times 10^{-4}$ mol
- k) 1 wt% Ru/TiO₂: 26 mg $\text{Ru}(\text{acac})_3 = 6,52 \times 10^{-5}$ mol
- l) 1 wt% Co/TiO₂: 32,2 mg $\text{CoCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O} = 1,35 \times 10^{-4}$ mol
- m) 1 wt% Rh/TiO₂: 13,4 mg $\text{RhCl}_3 = 6,41 \times 10^{-5}$ mol
- n) 1 wt% Ir/TiO₂: 11,46 mg $\text{IrCl}_4 = 3,43 \times 10^{-5}$ mol
- o) 1 wt% Ni/TiO₂: 26,7 mg $\text{NiCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O} = 1,12 \times 10^{-4}$ mol
- p) 1 wt% Pd/TiO₂: 54,9 mg $\text{PdCl}_2 = 3,1 \times 10^{-4}$ mol
- q) 1 wt% Cu/TiO₂: 27,2 mg $\text{Cu}(\text{acac})_2 = 1,04 \times 10^{-4}$ mol
- r) 1 wt% Ag/TiO₂: 10,4 mg $\text{AgNO}_3 = 6,12 \times 10^{-5}$ mol

8) 1 wt% Au/TiO₂; 10,16 mg AuCl₃ = $3,5 \times 10^{-5}$ mol
 9) 1 wt% Zn/TiO₂; 13,8 mg ZnCl₂ = $1,01 \times 10^{-4}$ mol

5

Beispiel 1a

Herstellung der metallhaltigen TiO₂-Katalysatoren (überkritische Trocknung)

10 In einem mit Parafilm abgedeckten Becherglas (mit Argon gespült) wurden 2,4 ml Titanisopropoxid (8,1 mmol) mit 8 ml trockenem Ethanol vermischt. Nach 30 min wurden unter Rühren 20 μ l 8N HCl zugegeben. Nach 2 Minuten werden 20 μ l konz. HCl zugetropft. Nach weiteren 5 min werden 60 μ l konz. HCl zugegeben. Abschließend wurden nach einer Wartezeit von 10 min 60 μ l konz. HCl zu der Mischung gegeben. Unter Rühren wurden weitere 2 ml Ethanol zugegeben. Die gelbliche, klare Mischung wurde mit der Metall-salzlösung (siehe unten) versetzt und die Mischung für einige Stunden (12h) gerührt. Das lose abgedeckte Solsand stand nun für weitere 8 Tage ohne Rühren und gelierte während dieser Zeit.

15 16 Die gelierten Stücke wurden in einen 250 ml Autoklaven gefüllt und mit 5 bar N₂ versetzt. Der Autoklav wurde langsam (1°C/min) auf 270°C aufgeheizt, wobei der Druck auf etwa 22 bar anstieg. Nach Erreichen der Endtemperatur wurde der Autoklav mit 0,1 bar/min langsam entspannt. Danach wurde die Heizung abgestellt und nach Erreichen der Raumtemperatur wurde der Autoklav geöffnet und der fertige Katalysator entnommen.

20

Beispiel 2

21 In 14 ml einer Lösung von 4-Chlorphenol ($2,5 \times 10^{-4}$ M) wurde der Katalysator (0,5 g/l) im Ultraschallbad 15 min suspendiert. Danach wurde 20 min magnetisch gerührt und anschließend unter weiterem Rühren 3 h mit einer Osram XBO 150 W Xenonlampe beleuchtet; ein Kantenfilter der Wellenlänge $\lambda \geq 400$ nm und $\lambda \geq 455$ nm sorgte für die Eliminierung 22 der UV-Strahlung. Der Abbau von 4-Chlorphenol wurde mittels Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie verfolgt.

Tabelle 1

Nr.	Katal.	% Abbau ^{a)}	Nr.	Katal.	% Abbau ^{a)}
1.	TiO ₂ -P25 ^{b)}	17	7.	TiO ₂ /Rh ^{c)}	45
2.	TiO ₂ -P25 ^{d)}	<5	8.	TiO ₂ /Rh ^{e)}	83
3.	TiO ₂ /Pt ^{b)} (1c)	75	9.	TiO ₂ /Au ^{b)} (1s)	46
4.	TiO ₂ /Pt ^{e)} (1c)	48	10.	TiO ₂ /Au ^{b)} (1s)	32
5.	TiO ₂ /Pt ^{b)} (1c)	100	11.	TiO ₂ /Au ^{b)} (1s)	69
6.	TiO ₂ /Rh ^{b)} (1m)	66	12.	TiO ₂ /Pt (1u)	

45.

a) Unter vergleichbaren Belichtungsbedingungen.

b) $\lambda \geq 400$ nm.

c) $\lambda \geq 455$ nm.

d) Im diffusen Sonnenlicht, klarer Himmel.

e) Im diffusen Sonnenlicht, bewölkt Himmel.

55

Beispiel 3

Wie Beispiel 2 aber es wurde ein Kantenfilter $\lambda \geq 335$ nm eingesetzt.

60

65

DE 197 57 496 A 1

Tabelle 2

Nr.	Katal.	% Abbau ^{a)}	Nr.	Katal.	% Abbau ^{a)}
1.	TiO ₂ /Pt (1c)	97	8.	TiO ₂ /Fe (1j)	47
2.	TiO ₂ /Rh (1m)	90	9.	TiO ₂ /Cr (1h)	38
3.	TiO ₂ /Au (1s)	71	10.	TiO ₂ /Cu (1q)	28
4.	TiO ₂ /Ni (1o)	60	11.	TiO ₂ /Ir (1n)	30
5.	TiO ₂ /Pd (1p)	59	12.	TiO ₂ /Zn (1t)	21
6.	TiO ₂ /Ag (1r)	52	13.	TiO ₂ /Ru (1k)	10
7.	TiO ₂ /Co (1l)	48	14.	TiO ₂ /Mn (1i)	7

a) Unter vergleichbaren Belichtungsbedingungen.

Beispiel 4

Wie Beispiel 2, Nr. 3. Nach 6 h Belichtung wurde TiO₂/Pt abfiltriert, mit H₂O gewaschen und neuerlich als Photokatalysator eingesetzt. Die Reaktionsgeschwindigkeit betrug jetzt 90% der ursprünglichen.

Beispiel 5

Wie Beispiel 3, jedoch wurde die Suspension am 6. und 7. Oktober 1997 jeweils von 11.30 Uhr bis 16.30 Uhr im diffusen Sonnenlicht in einem Glaskolben ($\lambda \geq 320$ nm) gerührt (siehe Tab. 1). (6. Oktober: klarer Himmel; 7. Oktober: bewölkt). Der Abbau betrug dabei 100 bzw. 69% (Tab. 1, Beispiel 5 u. 8).

Beispiel 6

Die Messung der scheinbaren Quantenausbeute für den Abbau von 4-Chlorphenol bei den verschiedenen Wellenlängen (335, 366, 400, 436, 546 nm) wurde mit einem elektronisch integrierenden Aktinometer durchgeführt. 3.0 ml einer Suspension von TiO₂/Pt (0.25 g l⁻¹), welche 4-Chlorphenol in einer Konzentration von 2.5×10^{-5} M enthielt, wurden 15 min im Ultraschallbad behandelt und anschließend in die Substanzküvette transferiert. Eine SiO₂-Suspension mit den gleichen Lichtstreuereigenschaften wie TiO₂/Pt wurde in die Lösungsmittelküvette gefüllt und beide Küvetten wurden magnetisch gerührt. Alle Messungen wurden bei 25°C durchgeführt.

Tabelle 3

Wavelength (nm)	335	366	400	436	546
Quantum Yield ($\times 10^3$)	8.6	4.5	2.7	1.5	1.3

Beispiel 7

In einer konventionellen photoelektrochemischen Zelle (3-Elektrodenaufbau) wird eine mit TiO₂/Pt beschichtete (Schichtdicke etwa 3 µm) Indiumzinnoxid-Elektrode von der Rückseite mit Licht verschiedener Wellenlänge belichtet und der entstandene Strom gemessen (Tab. 4).

Tabelle 4

Aktionsspektrum des Photostroms von Degussa-P25 und Hybridkatalysator TiO_2/Pt

Wellenlänge (nm)	Quantenausbeute (%)	
	P25	TiO_2/Pt
380	0.0991	0.0991
390	0.0451	0.0551
400	0.0133	0.0581
410	0.0021	0.0366
420	0.0009	0.0244
430	0.0015	0.0191
440	0.0006	0.0134
450	0.0004	0.0114
460	0.0010	0.0083
470	0.0003	0.0071
480	0.0004	0.0047
490	0.0004	0.0040
500	0.0005	0.0038
510	0.0022	0.0035
520	0.0001	0.0024
530	0.0002	0.0031
540	0.0003	0.0014
550	0.0003	0.0006
560		0.0018
570		0.0005
580		0.0009
590		0.0008
600		0.0007
610		0.0013
620		0.0005
630		0.0005
640		0.0004
650		0.0009

Beispiel 8

60 Aufbau einer photovoltaischen Zelle zur Stromerzeugung.

Zur Herstellung der Photolektrode wurde eine wässrige Paste des Katalysators (1c) auf Indiumzinnoxid-Glas aufgebracht und 30 min bei 140°C getrocknet. Das Glaspältchen wurde in die mit Gummidichtungen verschene Zelle eingebracht, mit dem Redoxelektrolyten überschichtet und mit der zweiten Indiumzinnoxidplatte dicht verschlossen. Belichtung mit sichtbarem Licht führt zum Auftreten einer Photospaltung.

DE 197 57 496 A 1

Patentansprüche

1. Photokatalysatoren, im wesentlichen bestehend zu mindestens 60% aus einem Oxid von Titan, Zink, Eisen, Mangan, Molybdän oder Wolfram oder aus Mischungen solcher Oxide, und zu weniger als 40% aus einem oder mehreren Ionen, ausgewählt aus der Gruppe Pt, Rh, Mn, Cr, Ru, Ni, Pd, Fe, Co, Ir, Cu, Mo, Zr, Re, Ag, Au in Form ihrer Oxide oder Halogenide, einer Absorption im Wellenlängenbereich des sichtbaren Lichtes (380-780 nm) und einer gleichmäßigen Verteilung aller Atome durch das gesamte Material. 5
2. Photokatalysatoren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß das Material eine Porosität größer 5% und eine Gesamtfläche größer als 10 m²/g nach BET aufweist. 10
3. Photokatalysatoren nach Anspruch 1-2 mit TiO₂ als Metalloxid. 15
4. Photokatalysatoren nach Anspruch 1-3 mit Pt- oder Rh-Ionen.
5. Photokatalysatoren nach Anspruch 1-4 mit einer Gesamtfläche zwischen 30 und 1000 m²/g nach BET. 20
6. Photokatalysatoren nach Anspruch 1-5 mit einem Porendurchmesser zwischen 0,8 und 4 nm.
7. Verfahren zur Herstellung von Photokatalysatoren gemäß Anspruch 1 durch katalysierte Polymerisation oder Polykondensation hydrolysierbarer löslicher Verbindungen der Elemente gemäß Anspruch 1, vorzugsweise reine Alkoxy-, gemische Alkoxy-, Alkoxyoxo-, oder Acetylacetonat-Derivate oder Chloride, Nitrate, Citrate oder andere Carboxylate der gewählten Elemente, bei pH 0 bis 10 in einem Sol-Gel-Verfahren bei pH-Wert zwischen 0-7, gefolgt von mildem Trocknen und langsamem Kalzinieren. 25
8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei das Trocknen und das Kalzinieren langsam unter Normaldruck erfolgen.
9. Verfahren nach Anspruch 7, wobei das Trocknen und das Kalzinieren unter überkritischen Bedingungen erfolgen. 30
10. Verfahren nach Ansprüchen 7-9, wobei die Endkalziniertemperatur im Bereich von 120 bis 800°C liegt.
11. Verwendung von Photokatalysatoren gemäß Anspruch 1-6 zum photokatalytischen Schadstoffabbau in Luft oder Wasser durch Einwirkung von Licht. 35
12. Verwendung nach Anspruch 11, wobei der Katalysator auf einem Träger wie Glas, Keramik, Papier, Mörtel, Zement, Holz, Kunststoff oder Naturstoff aufgetragen wird.
13. Verwendung nach Anspruch 11-12, wobei der Schadstoffabbau mit Licht im Wellenlängenbereich des sichtbaren Lichtes durchgeführt wird. 40
14. Verwendung nach Anspruch 11-12, wobei der Schadstoffabbau mit Sonnenlicht durchgeführt wird.
15. Verwendung nach Anspruch 11-12, wobei der Schadstoffabbau mit künstlichem Licht durchgeführt wird. 45
16. Verwendung der Photokatalysatoren gemäß Anspruch 1-6 zur Gewinnung von Photostrom nach dem Prinzip einer photoelektrochemischen Solarzelle, wobei der Photokatalysator als photoaktive Schicht eingesetzt wird. 50

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

46

49

50

55

60

65

